



REC'D 28 APR 2000

PCT

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **18 AVR. 2000**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

**DOCUMENT DE
PRIORITÉ**
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA REGLE
17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☒

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES 26.03.99
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 99 04118 -
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT
DATE DE DÉPÔT 26 MARS 1999

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

ELF ATOCHEM S.A.
Département Propriété Industrielle
Cours Michelet
La Défense 10
92800 PUTEAUX

n° du pouvoir permanent références du correspondant téléphone
PG 03663 HN/fo - AM 1443 01 49 00 80 65

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire
☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen
demande initiale
☐ brevet d'invention

Établissement du rapport de recherche

☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

PROCEDE DE POLYMERISATION ANIONIQUE DE LACTAMES

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

ELF ATOCHEM S.A.

Forme juridique

Nationalité (s) FRANCAISE

Adresse (s) complète (s)

1/8, cours Michelet - La Défense 10
92800 PUTEAUX

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande

n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

Henry NEEL

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

AM 1443

HN/fo

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9904118

TITRE DE L'INVENTION :

PROCEDE DE POLYMERISATION ANIONIQUE DE LACTAMES.

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

ELF ATOCHEM S.A.

4/8, cours Michelet

La Défense 10

92800 PUTEAUX

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

Mme Heike FAULHAMMER

4, rue Robert Lindet

27300 BERNAY

M. Michel BIENSAN

28, allée des Sylvains

64140 LONS

M. Franck VICTORIEN

7, rue Roger Bastion

14000 CAEN

M. Thierry VIVIER

18, rue des Terriers

27470 SERQUIGNY

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

02 avril 1999

Henry NEEL



PROCEDE DE POLYMERISATION ANIONIQUE DE LACTAMES

La présente invention concerne un procédé de polymérisation anionique de lactames en masse avec un système catalytique ayant une grande stabilité à température élevée. Ce procédé fonctionne en continu ou en discontinu, en effectuant la polymérisation du lactame en présence d'un polymère on obtient un alliage, on peut aussi opérer en présence de charges telles que des fibres de verre pour obtenir un matériau composite. Le système catalytique est un mélange d'une base forte capable de donner un lactamate et d'un amide ou d'un bisamide. Ce système catalytique est mis en solution dans le lactame, s'agissant par exemple du lactame 12 cette solution est stable 24 heures à 160°C. Il suffit de chauffer entre 200 et 350 °C de préférence entre 230 et 300°C pour qu'il y ait polymérisation en quelques minutes.

La demande de brevet BE 1 007 446 A3 publiée le 4 juillet 1995 décrit la polymérisation du caprolactame en présence de lactamate (de sodium ou de potassium), de fibres de poly (p-phenylene terephthalamide) (PPTA), et d'un produit choisi parmi (i) les polyisocyanates bloqués par des lactames et (ii) les acyllactames tels que par exemple le terephthaloyl biscaprolactame ou l'adipoyl biscaprolactame. Ces polyisocyanates bloqués et ces acyllactames sont des imides ou des bisimides et non pas des amides ou des bis amides.

L'ouvrage book of abstracts 212 ACS meeting (1996) au chapitre 19 pages 255 à 266 publié en 1998 par l'american chemical society décrit la polymérisation du caprolactame en présence de lactamate et de N-acyllactames, c'est le même procédé que dans l'art antérieur précédent. Ceci veut dire que les deux composants du système catalytique sont séparément mélangés avec le lactame et mise en contact dans le réacteur de polymérisation soit en batch, soit en continu. Ce procédé a comme inconvénients qu'il est demandé au niveau de procédé de doser précisément ce deux flux du mélange réactionnel afin de obtenir un produit avec des caractéristiques souhaitées.

La demande EP 786 483 décrit la polymérisation de lactames à l'aide d'une solution d'un lactamate et d'un imide dans le lactame qu'on verse dans le lactame à polymériser. Ce système catalytique n'est pas stable, s'agissant du lactame 12 il réagit dès 175°C.

5 La demande FR 2 291 231 décrit la polymérisation des lactames en présence d'un système catalytique constitué (i) d'un produit choisi parmi le sodium, le potassium, les hydrures et les hydroxydes de métaux alcalins et (ii) d'un produit choisi parmi les isocyanates organiques, les urées, les amides, et les chlorures d'acides. L'exemple ne décrit que l'usage de l'hydruire de sodium
10 et d'un promoteur sans en préciser le nom. L'extrudeuse est alimentée par le mélange de lactame d'hydruire et de promoteur à 170°C l'extrudeuse étant à 250°C. Il n'est rien écrit ou suggéré sur un stockage de cette solution de composition inconnue et encore moins sur sa stabilité.

 Le brevet FR 1 565 240 décrit la polymérisation du lactame 12 dans le
15 toluène à l'aide de méthylate de sodium et d'un amide tel que l'acétanilide. La réaction se fait dans un tube de verre chauffé à 197°C.

La demanderesse a maintenant mis au point un nouveau procédé de polymérisation anionique de lactames dans lequel:

 (a) on met en solution dans le lactame fondu (i) un catalyseur capable
20 de créer un lactamate et (ii) un régulateur choisi parmi les amides de formule $R_1-NH-CO-R_2$ dans laquelle R_1 peut être substitué par un radical $R_3-CO-NH-$ ou R_3-O- et dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 désignent un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle,

 (b) la solution de l'étape (a) est introduite dans un dispositif
25 mélangeur puis est chauffée jusqu'à obtenir la polymérisation en masse du lactame.

 Selon une deuxième forme de l'invention on introduit aussi dans l'étape
(b) du lactame fondu ne contenant pas le mélange de catalyseur et de régulateur c'est à dire que la solution de l'étape (a) est un mélange maître, elle
30 contient plus de catalyseur et de régulateur qu'il n'est nécessaire pour polymériser le lactame dans lequel ils sont dissous.

Selon une troisième forme de l'invention la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'un ou plusieurs polymères (A) qu'on introduit soit dans la solution (a) soit dans le dispositif mélangeur de l'étape (b) soit dans le lactame fondu qu'on ajoute en plus selon la deuxième forme de l'invention soit
5 selon une combinaison quelconque de ces possibilités.

Selon une quatrième forme de l'invention la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'une ou plusieurs charges qu'on introduit soit dans la solution (a) soit dans le dispositif mélangeur de l'étape (b) soit dans le lactame fondu qu'on ajoute en plus selon la deuxième forme de l'invention soit selon une
10 combinaison quelconque de ces possibilités. On peut aussi combiner la troisième et la quatrième forme de l'invention.

L'invention va maintenant être décrite en détails.

A titre d'exemple de lactames on peut citer ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone sur le cycle principal et pouvant être substitués. On peut citer par
15 exemple le β,β -diméthylpropiolactame, le α,α -diméthylpropiolactame, l'amylo lactame, le caprolactame, le capryllactame et le lauryllactame. L'invention est particulièrement utile pour le caprolactame et le lauryllactame.

Le catalyseur est une base suffisamment forte pour créer un lactamate. A titre d'exemple de catalyseur on peut citer le sodium, le potassium, les
20 hydrures et les hydroxydes de métaux alcalins, les alcoolates de métaux alcalins tels que le méthylate ou l'éthylate de sodium.

S'agissant du régulateur et des radicaux R1, R2, R3 des exemples de radicaux aryles peuvent être le phényle, le para-tolyle, l'alpha-naphtyle. Des exemples d'alkyles peuvent être de radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, et n-
25 butyle, et un exemple d'un radical cycloalkyle est le cyclohexyle.

Les amides préférés sont ceux dans lesquels R1 et R2 identiques ou différents est le phényle ou un alkyle ayant au plus 5 atomes de carbone, R1 pouvant être substitué par R3-O- et R3 étant un alkyle ayant au plus 5 atomes de carbone. On peut citer par exemple l'acétanilide, le benzanilide, le N-méthyl-
30 acetamide, le N-éthyl-acetamide, le n-méthyl-formamide et le (4-éthoxy-phényl)acétamide. D'autres amides préférés sont les alkylènes bis amides tels que l'éthylène bis stéaramide (EBS) et l'éthylène bis oléamide.

Le rapport du catalyseur sur le régulateur, en moles, peut être compris entre 0,5 et 2 et de préférence entre 0,8 et 1,2. Pour le régulateur il s'agit du nombre de moles de groupements amides.

La proportion de catalyseur dans le lactame peut être comprise entre 0,1 et 5 moles pour 100 moles de lactame et de préférence entre 0,5 et 1,5. S'agissant de la première forme de l'invention ce sont ces proportions de catalyseur et de régulateur qui sont dans le lactame de l'étape (a). S'agissant de la deuxième forme de l'invention les proportions dans la solution de l'étape (a) sont plus élevées mais on respecte ces proportions (0,1 à 5 pour 100 moles de lactame) par rapport à tout le lactame engagé dans la polymérisation à l'étape (b). Quant aux autres formes de l'invention on respecte ces proportions (0,1 à 5 pour 100 moles de lactame) par rapport à tout le lactame engagé dans l'étape (b).

Le catalyseur et le régulateur sont ajoutés dans le lactame fondu préalablement déshydraté et inerté. La température de la solution stable de l'étape (a) est en général comprise entre la température de fusion et 15°C au dessus. S'agissant du lactame 12 cette température est comprise entre 155 et 170°C et de préférence entre 160 et 165°C. On opère à la pression atmosphérique, il n'est pas nécessaire de compliquer les appareillages puisque la pression est sans effet sur la polymérisation. On peut par contre effectuer des distillations sous vide pour déshydrater le lactame, éventuellement le catalyseur et le régulateur.

Dans l'étape (b) le lactame, le catalyseur, le régulateur et éventuellement le polymère (A) et/ou les charges sont portés à une température suffisante pour obtenir la polymérisation en masse de tout le lactame. Plus cette température est élevée plus la réaction est rapide. Par exemple pour le lactame 12 cette température est comprise entre 200 et 350°C et de préférence entre 230 et 300°C. La durée de la polymérisation est en général inférieure à 15 minutes et en général de l'ordre de 2 à 5 minutes. Cette étape (b) peut s'effectuer dans tout dispositif de réacteurs continus utilisés pour la polymérisation à l'état fondu tel qu'un malaxeur ou une extrudeuse.

La troisième forme de l'invention est particulièrement utile pour préparer des mélanges (ou alliages) de polymères. En polymérisant le lactame en présence du polymère (A) on obtient un mélange beaucoup plus intime du polylactame (polyamide) et du polymère (A) que par le procédé habituel de mélange (ou malaxage) à l'état fondu du polymère (A) et du polyamide. Il en est de même dans la quatrième forme de l'invention ou il en résulte un meilleur contact entre le polyamide et les charges. Le polymère (A) peut être en partie solubilisé dans le lactame ou introduit dans le dispositif de l'étape (b) à l'état fondu ou sous forme solide finement divisée (entre 0,1 et 10 μm par exemple).

A titre d'exemple de polymère (A) on peut citer les polyoléfines éventuellement fonctionnalisées, les polyamides, le polyphénylène oxyde, les élastomères tels que l'EPR, l'EPDM, ces mêmes élastomères greffés par un anhydride d'acide dicarboxylique, les copolymères blocs (diblocs, triblocs), les copolymères styréniques tels que les SBS, SIS, SEBS.

Dans les exemples suivants on caractérise les polyamides obtenus par leur viscosité inhérente. La viscosité inhérente (η) est mesurée par viscosimètre UBBELHODE à 25°C dans le metacresol pour 0,5 g de polymère dans 100 ml de metacresol. Ce principe est décrit dans ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry - Vol. A 20, p. 527 - 528 (1995 - 5e édition).

On caractérise aussi les polyamides par mesure de leur masse qu'on mesure par GPC (gel permeation chromatography) aussi appelée SEC (steric exclusion chromatography). Dans la présente demande le terme SEC désigne la mesure des masses moléculaires de polymères par chromatographie d'exclusion stérique. Cette technique, et plus particulièrement son application aux polyamides et aux polyamides blocs polyethers est décrite dans "Journal of Liquid Chromatography, 11(16), 3305-3319 (1988)".

EXEMPLES

30 Exemple 1

On essaie différents régulateurs.

Mode opératoire:

1. Préparation du mélange réactionnel

Le lactame 12 sodé à 25% molaires est préparé préalablement de la façon suivante:

- environ 20% d'une certaine quantité de lactame 12 sont distillés sous azote et sous vide de façon à en assurer la déshydratation.

- 25% molaires de sodium sont introduits par petites quantités dans la partie non distillée du lactame. Cette addition se fait sous balayage d'azote et sous agitation, à une température inférieure à 100°C.

2. Polymérisation:

- 10 Le mélange est inerté et porté à 260°C. La polymérisation débute par introduction de 1% molaire d'acétanilide.

Résultats obtenus :

Régulateur (1% molaire) et 1% de NaH	Temps de polymérisation (min.)	visco.inh. (0.5% en poids dans le m- crésol)
acétanilide	11.87	1.2
4-éthoxy-phényl)acétamide	12.27	1.18
benzanilide	12.6	1.15
N-méthyl-acétamide	12.4	1.24
N-éthyl-acétamide	13.41	1.3
N-méthyl-formamide	11.94	1.45

15 Essais à 270°C

Mode opératoire

- L'acétanilide ou le N,N' éthylène bis stéaramide, le NaH et le L12 sont pesés dans un réacteur et inertés. Le mélange réactionnel est préparé à 160 °C. Le début de la réaction se fait par chauffage à 270°C. Le temps de polymérisation donné est le temps de montée en couple :
- 20

Régulateur (x% molaire) et x% de NaH	Temps de polymérisation (min.)	visco.inh. (0.5 % en poids dans le m- crésol)
acétanilide (0.96/0.96)	2-3	1.22
éthylène bis stéaramide (0.48/0.97)	2-3	1.1

5 Exemple 2

On montre la stabilité de la solution (a)

A- Mélange acétanilide / NaH / L12.

Mode opératoire (maintien à 160°C) :

- 10 L'acétanilide, le NaH et le L12 (lactame 12) sont pesés dans un réacteur inerté. Le mélange est porté et maintenu à 160°C sous atmosphère anhydre. Le taux de L12 a été évalué par chromatographie.

durée essais stabilité 160°C.	%L12 résiduel	% molaire acét./HNa
(2h)	98.1	0.98 / 1.1
(4h)	96.1	0.95 / 1.06
(7h)	97.9	0.95 / 1.06
(24h)	99.2	0.95 / 1.06
(48h)	49.1	1.1 / 1.1

B- Mélange N,N' éthylène bis stéaramide (EBS).

Mode opératoire (maintient à 160°C) :

- 5 L'EBS, le NaH et le L12 sont pesés dans un réacteur inerté. Le mélange est porté et maintenu à 160°C sous atmosphère anhydre. Le taux de L12 a été évalué par chromatographie.

durée essais stabilité 160°C.	HPLC % oligomères	CPG %L12 résiduel	% molaire EBS / HNa
(24h)	****	92	0.57 / 1.1

- 10 HPLC désigne la chromatographie liquide haute pression et CPG la chromatographie en phase gazeuse.

On montre maintenant la réactivité après le stockage.

Mode opératoire: préparation de l'acétanilide sodé.

15

Dans un ballon de 6l à 3 tubulures muni d'une agitation puissante, d'un séparateur d'eau et contenant 4l de benzène, on verse 40g de soude finement pulvérisée. On maintient l'ébullition de façon à entraîner les trace d'eau éventuelles, puis on ajoute 135g (1mole) d'acétanilide. L'avancement du déplacement d'équilibre est suivi par la quantité d'eau entraînée par le benzène. On récupère ainsi dans le séparateur d'eau 92 à 94% de la quantité théorique en 8 heures environ.

20

Le benzène est évaporé à 60°C / 20mm, puis à 60°C / 0.5 mm.

25

Le spectre infrarouge de l'acétanilide sodé présente une bande intense caractéristique de la structure $[N-C=O]^- Na^+$ à 1563 cm^{-1} . Il ne subsiste qu'un léger épaulement à 1665 cm^{-1} caractéristique du carbonyle libre de l'acétanilide. Il y a disparition de la bande NH à 3400 cm^{-1} . On peut donc évaluer à moins de 5% la quantité d'acétanilide libre restant dans l'acétanilide sodé par cette méthode.

30

Mode opératoire: Stabilité du mélange réactionnel à 165°C.

Une série de tubes contenant du lactame 12 et 1% molaire d'acétanilide sodé a été chauffé à 165°C. Le lactame 12 des échantillons a été extrait de la façon suivante: extraction de l'échantillon en Soxhlet pendant 2 heures à l'éthanol, suivie d'un étuvage pendant 16 heures à 150°C / 0.3mm

- 5 Le démarrage de la polymérisation n'a lieu qu'après 32 heures et son évolution est très lente.

2 tubes maintenus à 165°C pendant 64 heures ont été chauffés à 270°C. La polymérisation a eu lieu normalement pour conduire à un PA de $\text{visco.inh.} = 1.28$.

- 10 Mode opératoire (fonte, maintient à 160°C et montée à 270°C) :

Le mélange réactionnel est fondu à 160°C, maintenu à cette température avec différentes durées, puis la polymérisation se fait en augmentant la température à 270°C.

Réf. essais	visco.inh	GPC			CPG:	% molaire
		Mw	Mn	Ip		régulateur./HNa
Essais réactivité (160°C puis 270°C)	dl/g	g/mol	g/mol		% L12 résiduel	
Acétanilide						
(1h)	1.18	25120	11260	2.25	0.19	1.1 / 1.1
(6h)	1.18	25230	10730	2.35	0.2	1.1 / 1.1
(22h45)	1.15	24510	11170	2.2	0.22	1.1 / 1.1
(48h)	1.11	23200	9175	2.55	0.25	1.1 / 1.1
EBS						
(30 min)	1.1	19200	9000	2.15	0.19	0.48/0.97
(6h)	1.08	17800	7700	2.3	0.16	0.57/1.1

Exemple 3

5 Polymérisation en batch selon différents modes opératoires

Mode opératoire:

Le lactame 12 sodé à 25% molaires est préparé préalablement de la façon suivante:

- environ 20% d'une certaine quantité de lactame 12 sont distillés sous azote et sous vide de façon à en assurer la déshydratation.
- 25% molaires de sodium sont introduits par petites quantités dans la partie non distillée du lactame. Cette addition se fait sous balayage d'azote et sous agitation, à une température inférieure à 100°C.

Polymérisation:

- 15 Le mélange est inerté et porté à 260°C. La polymérisation débute par introduction de 1% molaire d'acétanilide.

Régulateur (1% molaire) et 1% de NaH	Temps de polymérisation (min.)	visco.inh. (0.5% en poids dans le m- crésol)
acétanilide	11.87	1.2

Mode opératoire « polymérisation directe » à 270°C:

L'acétanilide ou le N,N' éthylène bis stéaramide, le NaH et le L12 sont pesés dans un réacteur et inertés. Le début de la réaction se fait par chauffage à 270°C.

5 **Tableau d'essais à 270°C.**

Régulateur	% molaire HNa / régulateur		GPC			Viscosité inhérente
			Mw	Mn	Ip	
			g/mol	g/mol		dl/g
Acét	0.63	0.97	34150	13000	2.6	1.26
Acét	1	0.97	28550	13100	2.2	1.25
EBS	1	0.57	17300	7300	2.35	1.03
EBS	0.65	0.32	30200	12600	2.4	1.41

Mode opératoire pour 30 kg du L12 :

- 10 Le mélange L12+régulateur est fondu à 160°C (mélange préalablement inerté), puis le NaH est introduit, après quoi le mélange est porté aux températures figurant ci-après:

% molaire acét./HNa	visco. inh.	GPC			% L12 résiduel	T °C matière
		Mw	Mn	Ip		
1 / 1	1.17	28600	14000	2.05	0.13	222
1 / 1	1.17	27400	12700	2.16	0.2	223
1 / 1	1.18	27100	13000	2.1	0.15	230
1.6 / 1.6	0.86	18300	8800	2.09	0.13	226
1 / 1	1.2	26600	12000	2.24	0.15	246
1.28 / 1.28	0.97	22200	10200	2.17	0.13	232

% molaire HNa/EBS	visco. inh.	GPC			% L12 résiduel	T °C matière
		Mw	Mn	Ip		
2 / 1	1.25	27400	13200	2.05	0.28	235
2 / 1	1.08	19700	9600	2.05	0.33	252
2 / 1	1.32	25900	12900	2	0.16	240
2 / 1	1.1	20800	10600	1.95	0.23	242
2 / 1	1.2	25100	12400	2	0.44	234
2 / 1	1.18	20300	10700	1.9	0.54	234

Exemple 4**Alliages par polymérisation**

- 5 a) Lotryl 35BA320 (coploymère éthylène acrylate de butyle à 33-37% % d'acrylate et de MFI 260-350

10 Le mélange (L12 + Acétanilide + NaH + Lotryl) est inerté, fondu à 160°C puis homogenisé. Par augmentation de la température à 270 °C la polymerisation est lancée.

Le rapport L12/Acétanilide resp. NaH est de 1 mol %.

La taux du L12 résiduel est de ~ 0.2 %.

Produit	Analyse par GPC		
	Mn	Mw	IP
	g/mol	g/mol	
PA12	10000	25200	2.5
PA12 + 10% Lotryl	8900	24000	2.65
PA12 + 20% Lotryl	5700	18000	3.25

15

b) PPE

Le mélange (L12 + Acétanilide + PPE) est inerté, mise à 270 °C puis homogenisé. Dans ce mélange le NaH est introduit et la polymérisation a lieu aussitôt.

- 20 Le rapport L12/Acétanilide resp. NaH est de 1 mol %.

Mise en évidence de la polymérisation par augmentation du couple lors de la polymérisation.

c) Fibres de verre

- 25 Le mélange (L12 + Acétanilide + NaH + Fibres de verre) est inerté , mise à 160 °C puis homogenisé. Par augmentation de la température à 270 °C la polymérisation est lancée.

Le rapport L12/Acétanilide resp. NaH est de 1 mol %.

Mise en évidence de la polymérisation par augmentation du couple lors de la polymérisation.

Exemple 5

5 4. Polymérisation en extrudeuse

a) Le mélange réactionnel (L12+ 0.65 mol% Acétanilide+ 0.65 mol % NaH) est préparé à 160 °C dans 2 réacteurs dans une atmosphère inerte et anhydre.

Ce réacteur alimente ensuite dans une façon alternée via une ligne de transfert un réacteur continu adapté (ici extrudeuse Werner 30 équipé ou non d'un

10 pompe a engrenage en aval ou équipé ou non d'un pompe doseuse en amont) où la polymérisation a lieu à une température entre 230 et 295 °C.

Le procédé est stable pendant 100 heures.

La viscosité inhérente dans le m-cresol à 0.5 % est entre 1.40 et 1.50 dl/g.

15 b) Le mélange réactionnel (L12+ 0.51 mol% EBS + 1.0 mol % NaH resp. L12+ 0.25 mol% EBS + 0.50 mol % NaH) est préparé à 160 °C dans un réacteur dans un atmosphère inerte et anhydre.

Ce réacteur alimente ensuite via une ligne de transfert un réacteur continu adapté (ici extrudeuse BC21 équipée ou non d'un pompe a engrenage en aval

20 ou équipée ou non d'un pompe doseuse en amont) où la polymérisation a lieu à une température entre 160 et 330 °C.

La viscosité inhérente dans le m-cresol à 0.5 % et entre 1.09et 1.21 dl/g resp. 1.37 – 1.84 dl/g.

REVENDICATIONS

1 procédé de polymérisation anionique de lactames dans lequel:

5 (a) on met en solution dans le lactame fondu (i) un catalyseur capable de créer un lactamate et (ii) un régulateur choisi parmi les amides de formule $R1-NH-CO-R2$ dans laquelle $R1$ peut être substitué par un radical $R3-CO-NH-$ ou $R3-O-$ et dans laquelle $R1$, $R2$, $R3$ désignent un radical aryle, alkyle, ou cycloalkyle,

10 (b) la solution de l'étape (a) est introduite dans un dispositif mélangeur puis est chauffée jusqu'à obtenir la polymérisation en masse du lactame.

2 Procédé selon la revendication 1 dans lequel le catalyseur est choisi parmi le sodium, le potassium, les hydrures et les hydroxydes de métaux alcalins, les alcoolates de métaux alcalins tels que le méthylate ou l'éthylate de sodium et le régulateur l'acétanilide, le benzanilide, le N-méthyl-acetamide, le N-éthyl-acetamide, le n-méthyl-formamide, le (4-éthoxy-phényl)acétamide et les alkylènes bis amides tels que l'éthylène bis stéaramide (EBS) et l'éthylène bis oléamide.

3 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel on introduit aussi dans l'étape (b) du lactame fondu ne contenant pas le mélange de catalyseur et de régulateur.

4 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'un ou plusieurs polymères (A) qu'on introduit soit dans la solution (a) soit dans le dispositif mélangeur de l'étape (b) soit dans le lactame fondu qu'on ajoute en plus de celui venant de (a) soit selon une combinaison quelconque de ces possibilités.

5 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'une ou plusieurs charges qu'on introduit soit dans la solution (a) soit dans le dispositif mélangeur de l'étape (b) soit dans le lactame fondu qu'on ajoute en plus de celui venant de (a) soit selon une combinaison quelconque de ces possibilités.